

# MOLTEN RECRYSTALLIZATION METHOD FOR THIN-FILM SEMICONDUCTOR CRYSTAL

**Publication number:** JP2000286209 (A)

**Publication date:** 2000-10-13

**Inventor(s):** KAMATA ATSUSHI; MOGI NAOTO

**Applicant(s):** TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO

**Classification:**

**- International:** *H01L31/04; H01L21/20; H01L21/26; H01L21/268; H01L31/04; H01L21/02; (IPC1-7): H01L21/268; H01L21/20; H01L21/26; H01L31/04*

**- European:**

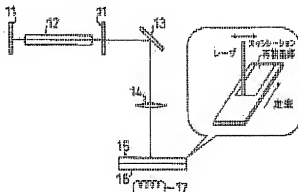
**Application number:** JP19990093366 19990331

**Priority number(s):** JP19990093366 19990331

## Abstract of JP 2000286209 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To expand a crystal particle diameter with good reproducibility and to suppress forming of a crystal particle boundary to the direction of accumulation by radiation heating of a piled product surface with a light beam and by heating it to higher than a specified temperature on a piled product near surface through heating.

**SOLUTION:** The rear surface temperature of a piled product 15 is heated to higher than about 1,000 deg.C by heating a substrate 16 with a heater 17. Also a prescribed oscillating line of a YAG laser 12 is applied to the surface of a piled product 15 by forming the line beam by an oscillation device 11.; When the line shape beam is applied in the state without a temperature distribution difference between the substrate 16 and the surface, light absorption occurs on the surface layer of the piled layer 15, the piled layer is molten from the surface and the melting progresses up to the substrate 16 side. When the line shape beam is transferred, the surface is rapidly cooled through radiation and solid crystallization progresses from the surface. Thus crystal particles having a layer particle diameter in a so-called 'column state' where no crystal particle boundary progresses in the piling direction can be formed.



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-286209

(P2000-286209A)

(43) 公開日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(51) Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 L	21/268	H 0 1 L 21/268	F 5 F 0 5 1
	21/20	21/20	5 F 0 5 2
	21/26	21/26	F
	31/04	31/04	X
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-93366

(22) 出願日 平成11年3月31日 (1999. 3. 31)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者

鎌田 敦之

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者

茂木 直人

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外1名)

Fターム (参考) 5F051 AA03 CB04 CB25

5F052 AA02 AA18 BA07 BB04 CA04

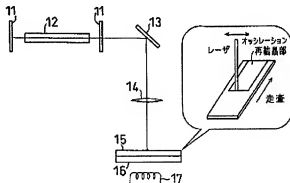
DA01 DB10 JA09

## (54) 【発明の名称】 薄膜半導体結晶の溶融再結晶化方法

## (57) 【要約】

【課題】 本発明では、結晶粒径を再現性良く拡大しなおかつ堆積方向に結晶粒界の形成を抑制する方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 望むべくはYAGレーザ12の1. 064  $\mu$ m発振線を用いて、堆積物15表面から照射加熱し、裏面側から抵抗加熱体等により溶融部を1000℃以上に加熱することが有効であることが確認された。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $5\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の厚さで堆積された多結晶シリコン層を加熱溶融した後、冷却し結晶化させて多結晶シリコン薄膜を形成方法において、前記堆積物の第二の主面からの加熱により堆積物表面の温度を $1000^{\circ}\text{C}$ 以上シリコン融点以下に加熱し、前記堆積物の第一の主面側から実質的に線状に整形もしくはオシレーションさせた光ビームを堆積物表面に照射し、シリコンを線状に溶融させ、溶融した線状領域と概ね直交する方向に光ビームを移動させる事により溶融領域を移動させ、移動後は前記溶融領域を速やかに冷却させ固化させる帯域溶融結晶化法により堆積物を大粒径多結晶化させる薄膜半導体結晶の溶融再結晶化方法。

【請求項2】 前記光ビームがYAGレーザの基本波である $1.064\mu\text{m}$ の発振線を実質的に線状となるように周期的に走査させたビームである事を特徴とする請求項1に記載の薄膜半導体結晶の溶融再結晶化方法。

【請求項3】 前記堆積物裏面を加熱する加熱体からの出力が堆積物面積 $1\text{cm}^2$ 当たり $30\text{W}$ 以上であり、前記堆積物表面で溶融している領域の直下を含み、少なくとも表面を溶融するレーザビーム幅の3倍の領域が加熱体により加熱されていることを特徴とする請求項1に記載の薄膜半導体結晶の溶融再結晶化方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄膜半導体結晶の溶融再結晶化方法に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】従来太陽電池は単結晶シリコン或多結晶シリコンによる数百 $\mu\text{m}$ 厚の基板を用いてp-n接合を形成することにより作製されていた。しかし、太陽電池の需要の増大と共にシリコン結晶基板の供給が不足する状況が見られ、このため需給バランスの関係から基板価格が上昇する事態も生じ、低コスト化により普及を図る意図が達成されない状況となってきた。このような事態を解消するためには、厚い結晶基板を用いるセルから、薄膜によるセル構造への転換が必須である。

【0003】近年、poly-Si薄膜セルが注目されている。poly-Si薄膜は現行の結晶シリコン基板の $1/10$ から $1/100$ 程度の厚さの薄膜で結晶セル並みの発電効率の期待できる点で非常に魅力的である。これまで、poly-Si薄膜の形成方法としてはa-Si薄膜を固相結晶化させる、各種CVDで堆積させる、LPEにより堆積させるといった方法が試みられている。しかし、いずれの薄膜堆積方法も堆積速度は高々数 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度と大きなものではなく、低コストを実現するための高生産性技術とは言えない。また、高効率化をpoly-Si薄膜セルで実現するには結晶品質の改善が必須である。結晶品質の改善は多結晶粒径を拡大する事と結晶中で少数キャリアのトラップとなる欠陥

(拡張欠陥、点欠陥)そして不純物の低減が必要である。

##### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】薄膜多結晶シリコン基板を得る上で、有効な手法として溶融再結晶化法が有る。これまでの再結晶化方法ではハロゲンランプを加熱源として用い、溶融領域を移動させ結晶化を行っている。従来のハロゲンランプを用いた再結晶化法では溶融帯幅を均一に制御する事すなわち、堆積層内の温度分布を一定に保つことが非常に難しく、光照射により温度が上昇すると急激に溶融領域が拡大する現象が見られた。そのため、再現性良くカラム状で大粒径の結晶粒を形成することが困難であった。本発明では、結晶粒径を再現性良く拡大しなおかつ堆積方向に結晶粒界の形成を抑制する方法を提供することを目的とする。

##### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは堆積されたシリコン薄膜を、ランプ、レーザ、電子線等による加熱手段により溶融し固相再結晶化させる事により、薄膜で結晶粒径を拡大させる方法について鋭意検討した。実験を積み重ねた結果、結晶粒径を再現性良く均一に拡大し、堆積方向に結晶粒界抑制を阻害している要因が、溶融させる際の急激な溶融帯幅の変化と、溶融帯幅の広い事で有ることを明らかにした。従って、溶融帯幅を狭く、均一に保つことが必要で、そのためには波長 $1.0\mu\text{m}$ から $1.2\mu\text{m}$ の赤外光により堆積物表面から照射加熱し、裏面側から抵抗加熱体等により溶融部を $1000^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱することが有効であることが確認された。望むべくはYAGレーザの $1.064\mu\text{m}$ 発振線を用いて、堆積物表面より加熱する事が非常に有効であることを見出した。

##### 【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を示して本発明をさらに詳細に説明する。

【0007】まず、耐熱性基板としてグラファイトを用いて、6Nの純度を有する多結晶シリコンを原料として溶射法により堆積層 $50\mu\text{m}$ を基板上に成膜した。

【0008】このようにしてシリコンは、堆積速度 $10\mu\text{m}/\text{min}$ 以上の高速度で基板16上に堆積する。しかし、基板16上に堆積したシリコン層15は、幾分多孔質であり、しかも結晶粒径は高々数 $\mu\text{m}$ 程度と小さいため、このままでは発電層として利用し得る特性は有していない。

【0009】図1は本発明に用いられる溶融結晶化装置の模式図である。カーボン基板16は抵抗加熱ヒーター17上に設置され、 $47\text{W}/\text{cm}^2$ のヒート出力により加熱され、堆積物表面温度 $1200^{\circ}\text{C}$ にまで加熱される。堆積物表面からはYAGレーザ12の $1.064\mu\text{m}$ の発振線をオシレーション装置12により実質的に線状ビームに成形したものを照射した。レーザ出力は

( $1\text{ W/cm}^2$ )で、照射領域は速やかに溶融し、レーザービームを定速度で移動させる事により溶融帯を連続的に移動させる。固化速度は表面からの熱の放熱速度に依存し、本実施例ではレーザービームが幅 $0.5\text{ mm}$ と非常に狭くなっているためビームの移動に伴い、速やかに固化が進行する。ここで、13はレーザー光を制御するミラーであり、14はレーザー光を集光するレンズである。従って、レーザービーム進行速度を速めることが可能であり、 $5\text{ mm/sec}$ 程度の移動速度で十分に溶融固化させ、結晶粒径を拡大することが可能である。ただし、ビーム幅と移動速度は一端的に決まるものではなく、堆積したシリコンの堆積厚と裏面からの加熱パワーそして、冷却能力に大きく依存する。表面から照射するレーザーの形、出力も結晶化に大きく影響する。結晶粒径の拡大は、堆積層の厚さにも依存するが、例えば、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚のSi堆積層を溶融再結晶化した場合、平均的な結晶粒径は $200\text{ }\mu\text{m}$ 程度に拡大することができる。数 $\mu\text{m}$ 程度の結晶粒径では、たとえ高純度の結晶であったとしても、少数キャリア寿命は $1\text{ }\mu\text{sec}$ に満たない。粒径が $100\text{ }\mu\text{m}$ を越えると、寿命は数 $10\text{ }\mu\text{sec}$ から $100\text{ }\mu\text{sec}$ を越える特性を有する結晶寿命を得ることが可能となる。

【0010】本発明のメカニズムは以下のように考えることができる。

【0011】シリコンの禁制帯幅は室温で $1.1\text{ eV}$ で間接遷移である。 $1\text{ }\mu\text{m}$ から $1.2\text{ }\mu\text{m}$ の波長はエネルギーとして $1.2$ から $1.0\text{ eV}$ に相当し、シリコンの禁制帯幅にほぼ等しい。しかしながら、間接遷移であるために $1-1.2\text{ eV}$ の光の吸収係数は非常に小さく高々数 $100\text{ cm}^{-1}$ 程度である。ところが、YAGレーザーの波長である $1.064\text{ }\mu\text{m}$ に対してシリコンの光吸収係数は温度依存性を持っており、図2に示すように指数関数的に増大する。 $1000^\circ\text{C}$ では吸収係数が $105\text{ cm}^{-1}$ に達し、直接遷移材料の光吸収係数に匹敵する値を示す。この理由は、図4に示したように、シリコンのバンドギャップの温度依存性により $1000^\circ\text{C}$ で禁制帯幅が $0.75\text{ eV}$ 程度まで低下し、レーザー光の $1.165\text{ eV}$ に比べて非常に狭くなると共に、振電相互作用が大きくなり吸収係数が増大すると考えられる。従って、室温ではYAGレーザーの $1.064\text{ }\mu\text{m}$ 光を照射するとシリコン堆積層を透過して基板であるカーボンを直接加熱する事になる。そのため熱伝導の良い基板を用いるとレーザーだけで溶融させることは困難である。熱伝導の悪い基板を用いた場合には、基板側が加熱されシリコン温度の上昇共に吸収領域は表面側に移動する。しかし、温度分布は基板側の高い状態が維持され、溶融時に基板側から溶融し易く、狭い領域を制御性良く溶融することが難しい。本発明の場合には、基板をあらかじめ $1000^\circ\text{C}$ 以上望むべくは $1200^\circ\text{C}$ 以上に加熱しておくことにより、基板と表面の温度分布をなくした状態でレ

ーザ照射すると表面層で光吸収が生じる。そのため堆積層を表面側から溶融させることが可能である。同じレーザーでも可視あるいは紫外の高出力レーザーを照射して表面で吸収させることも可能であるが、この場合には表面層のみが溶融し、堆積層全体を溶融させることが困難になる。その理由は吸収が極表面で生じると共に表面が溶融すると表面反射率が急激に増大し、光吸収量が急激に低下する。そのため溶融が基板側に進行せず表面近傍で留まってしまう為である。一方、YAGレーザーの $1.064\text{ }\mu\text{m}$ 光は表面溶融後も光吸収量の低下が少なく溶融は基板側まで進行する。溶融した表面からレーザービームが移動すると表面は輻射により急速に冷却され固化結晶化が表面側から進行し、堆積方向に結晶境界の入らないいわゆるカラム状結晶粒(図3)の形成が可能である。

【0012】つぎに、基板温度とレーザーパワー密度と基板加熱出力との比に関して図4の様な結果を得た。堆積層が堆積方向に結晶境界を持たないいわゆるカラム状成長が実現される条件は堆積層厚、基板加熱パワー、光照射パワー密度に依存する。図3に示したように、横軸に基板温度、縦軸に基板加熱パワー密度と光照射密度の比をとることにより堆積層厚の影響を無視できる。この図により明らかなことは、基板温度を $800^\circ\text{C}$ 以上 $1400^\circ\text{C}$ までの範囲でカラム状の大粒径シリコン多結晶が得られていることが判る。さらに、 $1000^\circ\text{C}$ から $1200^\circ\text{C}$ の範囲でより広い条件範囲で大粒径がされているため製造面で望ましい。また、単位面積あたりの入力パワーは $200$ から $800\text{ W/cm}^2$ の範囲でかつ光照射/基板加熱パワー密度比が $2$ から $40$ の間であることが望ましいことが判った。

【0013】本発明は上記実施例に限られるものではなく、基板加熱方法は抵抗加熱のみならず、ランプによる加熱でも良いし、他の方法であっても良い。さらに、光照射に関してはYAGレーザーに限らず、波長をフィルター等で請求項の範囲に実質的に選択できていれば白色光を用いても良い。さらに、他のレーザーを波長チューニングして用いても良い。堆積層も溶射堆積層だけでなく粉末を堆積させた物でも良いし、CVDにより堆積させたものであってもかまわない。

【0014】

【発明の効果】本発明によれば、再現性良く、高速に多結晶薄膜シリコン基板を製作でき、しかもスライス、研磨工程を排除し、原料の利用効率を $70\%$ 以上にまで高められることから、シリコンを発電層とした太陽光発電素子の大幅な低コスト化が図れる。YAGレーザーを用いた結晶化により高速結晶化が可能になり、シリコン結晶粒径の大型化が促進された。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施する上での装置を示す模式図。

【図2】シリコンの光吸収係数の温度変化を示す図。

【図3】カラム状多結晶を示す模式図。

【図4】 基板温度に対するレーザーパワー密度と加熱パワー密度比の変化を示す図。

【符号の説明】

1 1 オッシレーション装置

1 2 YAGレーザー

1 3 制御ミラー

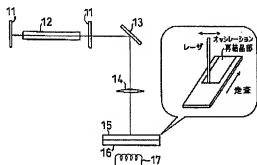
1 4 集光レンズ

1 5 シリコンの堆積層

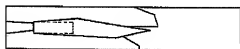
1 6 基板

1 7 ヒーター

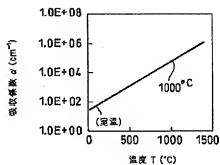
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

